

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-229124

(43)Date of publication of application : 15.08.2003

(51)Int.Cl. H01M 4/58  
H01M 4/02  
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-024025

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 31.01.2002

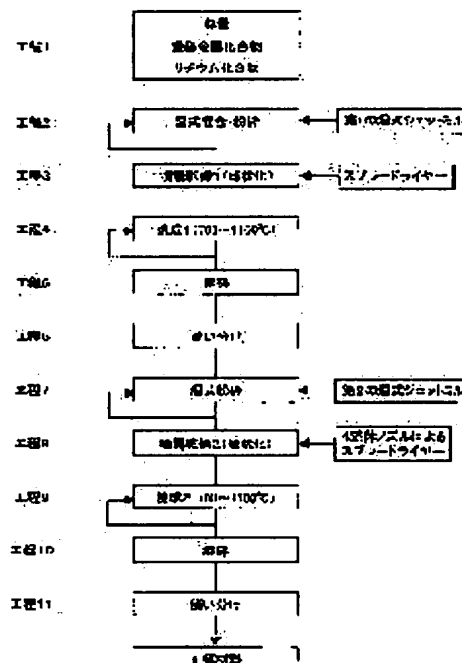
(72)Inventor : INADA FUMI  
NAKAJIMA MOTOE  
UCHIKAWA TERUO

(54) POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD AND NON-AQUEOUS LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method of a positive active material for a non-aqueous lithium secondary battery that is made of fine and uniformly dispersed spherical particles without having impurities and has high purity, and its positive active material, and a secondary battery.

**SOLUTION:** In the manufacturing process of a positive active material that is a composite oxide of a transitional metal compound and a lithium compound, a grinding process by a wet jet-mill is provided. For example, it comprises a first wet jet-mill process in which, by measuring by a prescribed ratio lithium carbonate and cobalt oxide and making a slurry by adding water to these and transferring by high pressure the slurry into a nozzle arranged facing each other in the pressure container from the facing flow passage, and by making the facing flows of these slurries mutually collide and merge, the material is ground and made into particulates, and a second wet jet-mill process in which after the drying 1, firing 1 and grinding, water is added again to the complex oxide and a slurry is made, and this is again wet ground, and then by drying 2, firing 2 and grinding, the positive active material is manufactured.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-229124  
(P2003-229124A)

(43) 公開日 平成15年8月15日 (2003.8.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-24025 (P2002-24025)

(22) 出願日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者 稲田 ふみ

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社先端エレクトロニクス研究所内

(72) 発明者 中嶋 源衛

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社先端エレクトロニクス研究所内

(72) 発明者 内川 晃夫

鳥取県鳥取市南栄町70番地2号 日立金属株式会社鳥取工場内

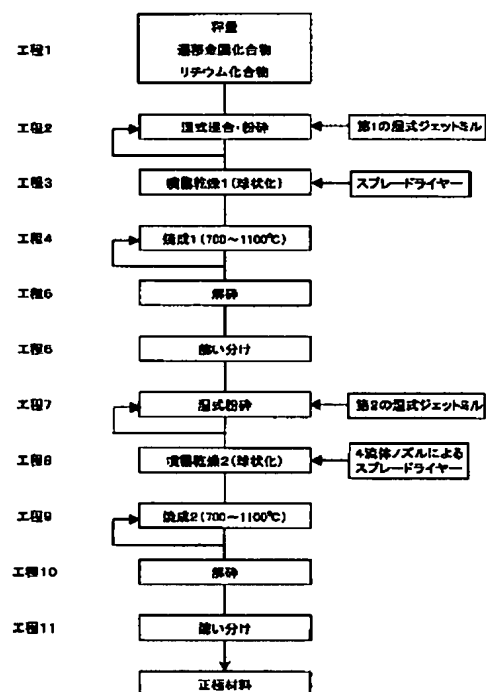
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系リチウム二次電池用正極活物質とその製造方法及びそれを用いた非水系リチウム二次電池

## (57) 【要約】

【課題】 不純物の混入がなく、微細でかつ均一に分散した球状粒子からなる高純度の非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法及びその正極活物質並びに二次電池を提供すること。

【解決手段】 遷移金属化合物とリチウム化合物の複合酸化物である正極活物質を製造する過程に湿式ジェットミルによる粉砕工程を有するものである。例えば、炭酸リチウムと酸化コバルトを所定割合で秤量し、これに水を加えてスラリーとし、圧力容器内に対向配置されたノズルへ前記スラリーを対向する流路から高压で圧送し、このスラリーの対向流を相互に衝突、合流させることにより原料を粉砕、微粒化する第1の湿式ジェットミル処理と、その後、乾燥1、焼成1、解砕した複合酸化物に再び水を加えてスラリーとなし、これを再度湿式粉砕する第2の湿式ジェットミル処理をし、その後、乾燥2、焼成2、解砕して正極活物質を製造するものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 遷移金属化合物とリチウム化合物を混合し、焼成して製造される非水系リチウム二次電池用正極活物質において、湿式ジェットミルを用いた混合又は／及び粉碎工程を有して製造され、粒径が  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  の球状粒子からなることを特徴とする非水系リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 2】 前記球状粒子は一次粒子が凝集した二次粒子からなり、空隙率が 20% 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の非水系リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 3】 遷移金属化合物とリチウム化合物の複合酸化物である正極活物質の製造方法において、湿式ジェットミルによる混合又は／及び粉碎工程を有することを特徴とする非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4】 遷移金属化合物とリチウム化合物の複合酸化物である正極活物質の製造方法において、前記遷移金属化合物とリチウム化合物を所定割合で秤量し、この混合物を湿式ジェットミルにより湿式混合・粉碎する第 1 の湿式ジェットミル処理工程と、その後、乾燥、焼成、解砕した複合酸化物を再度湿式ジェットミルにより粉碎する第 2 の湿式ジェットミル処理工程とを有することを特徴とする非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 5】 前記湿式ジェットミル処理工程は、混合物に溶媒液を加えスラリー状となし、圧力容器内に対向配置されたノズルへ前記スラリーを対向する流路から高压で圧送し、当該スラリーの対向流を相互に衝突、合流させることにより粉碎し微粒化する湿式ジェットミル処理であることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 6】 前記第 1 の湿式ジェットミル処理工程の後に第 1 の乾燥工程と焼成工程を有し、さらに前記第 2 の湿式ジェットミル処理工程の後に第 2 の乾燥工程と焼成工程を有しており、少なくとも第 2 の乾燥工程を 4 流体ノズルを用いた噴霧乾燥としたことを特徴とする請求項 3 乃至 5 の何れかに記載の非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 7】 前記第 1 の焼成工程及び／又は第 2 の焼成工程は、大気中あるいは酸素雰囲気中で  $700 \sim 1100^\circ\text{C}$  で行い、前記遷移金属酸化物がマンガ化合物のときは、前記第 2 の焼成工程の後に、更に大気中あるいは酸素雰囲気中で  $500 \sim 700^\circ\text{C}$  の熱処理を行うことを特徴とする請求項 4 乃至 6 記載の非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 の正極活物質又は正極活物質の製造方法を用いてなる正極活物質を用いて構成されたことを特徴とする非水系リチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムと遷移金属の複合酸化物、特にコバルト酸リチウム或いはマンガ酸リチウムを用いたリチウム二次電池用正極活物質の製造方法及びその正極活物質並びにこれら製造方法と正極活物質を用いたリチウム二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やノート型コンピュータの高性能化及び急激な普及に伴って、これらに用いる二次電池に関して小型、軽量化、高容量の要望が高まってきた。リチウム二次電池はニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池に比べて、エネルギー密度が高く、上記の分野で急速に普及している。また EV や電力貯蔵の分野でも期待されている。リチウム二次電池は正極、負極およびセパレータを容器内に配置し、有機溶媒による非水電解液を充たして構成されている。正極はアルミニウム箔等の集電体に正極活物質を塗布し加圧成形したものである。このリチウム二次電池の正極活物質としては、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造を有するコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、スピネル型構造を有するマンガ酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) などに代表されるようなリチウムと遷移金属の複合酸化物（以下、リチウム遷移金属酸化物と言うことがある。）の粉体が主として用いられ、例えば特開平 8-17471 号公報にはその製法が詳しく開示されている。これら正極活物質の合成は一般にリチウム化合物 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$  等) 粉末と遷移金属化合物 ( $\text{MnO}_2$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$  等) 粉末を混合し、乾燥、焼成した後、解砕してリチウム遷移金属酸化物とする方法が広く採用されている。正極活物質を集電体に塗布する際には、正極活物質に重量比で数%～数十%程度の炭素粉を混ぜ、さらに PVdF (ポリフッ化ビニリデン)、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 等の結着材と混練してペースト状にして集電体箔上に厚み  $20 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$  に塗布、乾燥、プレス工程を経て正電極が作られている。

【0003】また、正極活物質は、電気伝導率が  $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}^2$  で一般の導体と比べ低く、アルミニウム集電体と正極活物質間の電気伝導率および電気的接触状況は、電池のサイクル特性、放電レート特性に大きな影響を与える。そこで、アルミニウム集電体と正極活物質間もしくは活物質相互間の電気伝導率を更に高めるように、正極活物質よりも電気伝導率の高い炭素粉等の導電助材が使用されることが多い。ここで、正極活物質を集電体箔に塗布形成した後の正極活物質の粒形態を見ると、活物質粒子はサブミクロンオーダーの一次粒子と一次粒子が凝集した二次粒子から成っている。主に二次粒子で構成され、その粒形態は様々な大きさと形状を持ち、さらに凝集の仕方により二次粒子径も  $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  程度のバラツキがあり、その分布に

も均一性が見られなかった。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】電池容量は基本的に、電池容量＝正極活物質の重量あたりの容量（mA h / g）×充填性（g / cm<sup>3</sup>）で表される。即ち、一つは活物質自身の高容量化であり、これは材料の高純度化に拠るところが大きい。また、充填性は電極の高密度化を意味し、これは微細粒子の球状化などの均一化に拠るところが大きい。しかしながら、前者については、原料の混合粉碎工程での不純物混入の問題が一つにある。例えば、リチウム遷移金属酸化物を合成するには、遷移金属化合物とリチウム化合物を混合した後、乾燥し焼成する方法がとられる。ここで混合度を上げて反応性を高める目的でメディアと呼ばれる粉碎媒体を用いたボールミルを使用することが多い。しかし、ボールミルを用いた場合、メディア同士の衝突等によりメディアが摩耗して、メディアの摩耗粉が不純物として材料中に混入する。混入量は多ければ1 wt %にもなり、この様な不純物が正極活物質中に混入した場合は、焼成の妨げとなり、粒成長を阻害するだけでなく、不純物が正極材中に残存することで正極材中のコバルト酸リチウム等の割合が減少し、容量低下の原因となる。従来の混合粉碎手段は、このようなメディア媒体型が主に用いられるが、この他には攪拌型、摩粉型、超音波型等の混合方法もある。しかしながら、何れも不純物の混入は少なからず発生するものであり、また処理効率や作業性、安全面等でも問題があった。これらのことから粉碎工程において粉碎媒体からの不純物混入量が少ない粉碎方法、あるいは粉碎媒体を使用しない粉碎方法を検討する必要がある。

【0005】また、後者については、上述したように正極活物質は、粒子径がサブミクロンオーダーの一次粒子が凝集した二次粒子から主に構成されている。このため一次粒子の段階で粒径や分布にばらつきがあると、二次粒子の粒径や粒度分布にも広がりが生じ、形状もさまざままで一定でない。粒子形状が一定でない粉末は、粒子間の摩擦抵抗が大きく、流動性が乏しいため充填性が悪くなる。従って、逆に言えば充填性を向上するには微細で均一な粒子であることが望ましい。例えば、球状粒子は望ましいものであるが球状粒子を得る手段としては、ディスク式スプレードライヤを用いた噴霧乾燥法（特開 2000-223118号公報）等が提案されている。しかしながら、得られた球状粒子の断面を観察すると図6に示すようにほぼ球状を呈してはいるが、中空でその内部には多くの空洞部があることが分かる。空洞部は電解液が内部に通ずるためには必要ではあるが、過度にあると球状粒子自体の密度が低くなり、その空洞部を持ったまま電極に塗布されてしまうことから電極密度が低く充放電容量の低下に繋がり望ましくない。

【0006】以上のことより、本発明の目的は、コバルト酸リチウム等のリチウム遷移金属酸化物を用いて高容

量で充放電サイクル特性に優れた非水系リチウム二次電池を提供せんとするもので、不純物の混入がなく高純度のリチウム遷移金属酸化物となし、微細かつ均一に分散した球状粒子を得ることが出来る非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法及びその正極活物質を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、メディア等の粉碎媒体を用いない直接的な粉碎混合方法を採用することにより、不純物の混入を無くしてリチウム遷移金属酸化物の高純度化を図り、同時に微細かつ均一に分散した一次粒子を形成することにより充填性の良好な球状の二次粒子を得るものである。ここで得られた球状の二次粒子断面を観察すると、図5に示すように図6の従来のメディアを用いた粉碎による球状粒子よりも空洞部が少なくなっており、これらにより電極密度を高めて、充放電容量が向上することを見出し、本発明に至ったものである。

【0008】即ち、本発明は遷移金属化合物とリチウム化合物を混合し、焼成して製造される非水系リチウム二次電池用正極活物質において、湿式ジェットミルを用いた混合又は／及び粉碎工程を有して製造され、粒径が1～20 μmの球状粒子からなることを特徴とする非水系リチウム二次電池用正極活物質である。また、前記球状粒子は一次粒子が凝集した二次粒子からなり、空隙率が20%以下であることを特徴とする非水系リチウム二次電池用正極活物質である。ここで、さらに望ましくは空隙率が10%以下である。本発明において、リチウム遷移金属酸化物としては、コバルト酸リチウムやスピネル型マンガン酸リチウムが適当である。特に、コバルト酸リチウムを正極活物質として用いた場合、その二次電池の充放電特性が特に大きくなる。他方、安価なマンガンを用いているスピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質として用いた場合でも従来に比して大きな充放電特性が得られる。

【0009】また、本発明のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法は、遷移金属化合物とリチウム化合物の複合酸化物である正極活物質を製造する過程に、湿式ジェットミルによる混合又は／及び粉碎工程を有することを特徴とするものである。例えば、遷移金属化合物とリチウム化合物を所定割合で秤量し、この混合物を湿式ジェットミルにより湿式混合・粉碎する第1の湿式ジェットミル処理工程と、その後、乾燥、焼成、解砕した複合酸化物を再度湿式ジェットミルにより粉碎する第2の湿式ジェットミル処理工程とを有するものである。尚、この湿式ジェットミル処理は、所望の粒径が得られるまで複数回にわたって繰り返して行うことが出来る。ここで前記湿式ジェットミル処理とは、前記秤量後の混合物に溶媒液（水）を加えてスラリーとし、圧力容器内に対向配置されたノズルへ前記スラリーを対向する流路から高

圧で圧送し、当該スラリーの対向流を相互に衝突、合流させることにより原料を粉碎、微粒化するものである。

【0010】また、本発明の正極活物質の製造方法では、前記第1の湿式ジェットミル処理工程の後に第1の乾燥工程と焼成工程を、さらに前記第2の湿式ジェットミル処理工程の後に第2の乾燥工程と焼成工程を有しており、少なくとも第2の乾燥工程を4流体ノズルを用いた噴霧乾燥となし、これにより1~20 $\mu$ mの球状粒子を形成することを特徴としている。さらに、前記第1及び/又は第2の焼成工程は、大気中あるいは酸素雰囲気中で700~1100℃で行うことが望ましく、この焼成は複数回にわたって行っても良い。700℃未満の温度で焼成した場合は焼結がほとんど進行せず、また1100℃を超える温度で焼成した場合は粒子同士がくっついて解砕できなくなるためである。また、スピネル型マンガン酸リチウムの場合は、焼成を900℃以上で行うと、結晶格子に歪を生じてサイクル特性が劣化するため、焼成後に大気中あるいは酸素雰囲気中で500~700℃の熱処理を行うことが望ましい。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。なお、本発明は以下に述べる実施例に限定されるものではない。まず、図1のフローチャートにより本発明の非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法を説明する。まず工程1で原料として、焼成によって酸化物となる遷移金属、例えばコバルト、ニッケル、マンガンの化合物（例えば $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnCO}_3$ ）と焼成によって酸化物となるリチウム化合物（例えば $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiCl}$ ）とを所定の割合で秤量する。これらの原料粉末を工程2で溶媒液である水を加えて攪拌してスラリーを作製し、以下で説明する湿式ジェットミル（第1の湿式ジェットミル処理）を行い原料を混合及び粉碎する。この粉碎は所望の粒子径に近づくまで繰り返し湿式ジェットミル処理を行ってもよい。この湿式ジェットミル処理の処理条件としては、処理圧力を50~300MPaとすることが望ましい。処理圧力が50MPa以下の場合、粉末を粉碎する能力が劣る。また300MPaを超える場合は、巨大な装置が必要となり実作業が困難となる。また、処理流量については装置のサイズにより異なる為、装置の処理能力の範囲で適切な条件を設定することが望ましい。以下で説明する第2の湿式ジェットミル処理においても、同様である。尚、スラリーを作製する際に分散剤を添加してもよい。湿式ジェットミル処理後のスラリーを工程3においてスプレードライヤで噴霧乾燥させ、1~100 $\mu$ m程度の顆粒を作製する。噴霧乾燥とは、微粒化装置を用いて乾燥室に微粒化したスラリーを供給し、乾燥させて球状粒子を得る方法である。ここで球状粒子を作製する方法としては、例えば回転する円盤（ディスク）上にスラリーを滴下することにより微粒化

するディスク式と、ノズルエッジ先端でスラリーと気体を衝突させて液滴となすノズル式がある。ノズル式の中には加圧ノズル式、2流体ノズル式、4流体ノズル式があり、計4種類の球状化の方法がある。しかし、従来用いられてきたディスク式、加圧ノズル式、2流体ノズル式の3種類の方法では、一般に30 $\mu$ m以上の球状粒子しか製造できなかった。しかしながら、以下で説明する4流体ノズルを用いれば1~20 $\mu$ mの球状粒子が製造可能となる。なお、噴霧乾燥前には、スラリーにPVA溶液を固形分に換算して1wt%前後添加することが好ましい。次に工程4で焼成を行う。この焼成によって一次粒子が凝集した二次粒子からなる複合酸化物となり、いわゆるスピネル型マンガン酸リチウム、コバルト酸リチウムなどリチウム遷移金属酸化物となる。ここでの焼成は、大気中や酸素雰囲気中で700℃~1100℃で10分から24時間行う。この焼成は2回以上行っても良い。そして、焼成後の粒子の粒子径を調整する場合には、焼成後工程5においてライカイ機などで解砕（粉碎）し、さらに工程6にて篩い分けを行う。

#### 20 【0012】

本発明ではこうして得られたスピネル型マンガン酸リチウム、コバルト酸リチウムなどリチウム遷移金属酸化物に、工程7において再度水を加え、攪拌してスラリーを作製し、再び湿式ジェットミル（第2の湿式ジェットミル処理）を行い、前記酸化物を湿式粉碎する。この粉碎では、所望の粒子径に近づくまで繰り返し湿式ジェットミル処理を行う。次に、工程8でこのスラリーを4流体ノズルを用いたスプレードライヤにより噴霧乾燥させて、平均粒径1~20 $\mu$ mの球状粒子を作製する。工程3における噴霧乾燥はディスク式あるいはノズル式のいずれかのスプレードライヤで足りるが、第2の乾燥工程では4流体ノズルを用いた噴霧乾燥を行うことが極めて有効である。そして、噴霧乾燥前には、スラリーにPVA溶液を固形分に換算して1wt%前後添加することが好ましい。工程8で得られた球状粒子を、工程9で再び焼成する。この焼成は第1の焼成1と同様に大気中や酸素中700℃~1100℃で10分から24時間行うものである。この焼成2によって一次粒子が凝集したほぼ中実球形状の二次粒子が形成される。この焼成2は2回以上行ってもよい。また、スピネル型マンガン酸リチウムの場合は、この焼成2のあと更に大気中あるいは酸素中で500~700℃で熱処理を行う。そして、焼成後の粒子の粒子径を調整する場合には、焼成後、工程10においてライカイ機などで解砕（粉碎）し、さらに工程11にて篩い分けをして平均粒径10 $\mu$ m程度の球状の二次粒子を分級することが望ましく、この様な工程を経て正極材料としたものである。

【0013】さて次に、湿式ジェットミルについて説明する。まずジェットミルには乾式と湿式のものが知られているが、本発明の目的を達成するためには湿式ジェットミルを用いることが必須である。即ち、乾式ジェット

ミルは、気相流内で被処理物質の粒子同士または粒子と流路壁との衝突によって粒子を微粒化するものであるが、湿式ジェットミルは、液相流内で被処理物質の粒子同士または粒子と流路壁との衝突によって粒子を微粒化するものである。よって、湿式ジェットミルの場合は、上記衝突による微粒化に加えて液相内で生じるキャビテーションや乱流・剪断等の複合的物理要因も加わり微粒化が著しく促進される点で好ましいのである。

【0014】本発明で言うところの湿式ジェットミルとは、任意の方法で高速流を発生させ、液体同士または液体と流路壁との衝突を起こさせると共に、高速流によって生じる乱流・剪断及びキャビテーション効果などを有効に活用し、被処理原料を微粒化して分散を促進する機能を備えた装置を総称するものである。具体的には、プランジャーポンプやロータリーポンプ等によって被処理スラリーをノズルから噴射させ、固定板に高速で衝突させる方式と、噴射される被処理スラリー同士を正面から衝突させる方式がある。そしてスラリーが流路内のノズルを高速で通過し或いは衝突しながら通過する際に乱流・剪断を受け、被処理流体中に含まれる原料は破碎されると共に、衝突直後に減圧解放されるときにキャビテーション効果が生じ、急激な放圧による衝撃を受けて原料内部からの破碎が起こり、被処理液中の原料は著しく微粒化されるのである。

【0015】この様な湿式ジェットミルとしては、「高压ホモジナイザー」として市販されているバルブプレートによる高速噴射を利用したタイプ（APVゴーリン社製、ラニー社製、ソアビ社製、日本精機社製など）、スリット状に形成した流路内で高速衝突させるタイプ

（「マイクロフルイダイザー」マイクロフルイディクス社製）、90°位相させて連通せしめた夫々文字の流路内で高速衝突を起こさせるタイプ（「ナノマイザー」ナノマイザー社製）、同一ノズル内で流体同士の衝突回数を複数回発生させるタイプ（「ナノメーカー」エスジー・エンジニアリング社製）、偏平流路素子内で流体同士を衝突させるタイプ（「アクア」アクアテック社製）、或いは、対向するオリフィスから非球面構造の部屋へ噴出させて衝突させるタイプ（「アルティマイザー」スギノマシン社製）などが挙げられる。それぞれの装置タイプの特性により、リチウム遷移金属酸化物の分散効果に多少の差を生じるが、前述したような従来のメディア媒体型をはじめとする分散混合装置を用いた場合に比べると、密封状態の圧力容器内で、且つエネルギー密度の高い粉碎方法であるため、不純物の混入が無く、微粒化が短時間で飛躍的に高い効率で行えることが特徴である。

【0016】さて、本発明で使用する湿式ジェットミルのタイプは特に制限されないが、噴射される被処理スラリー同士を正面から衝突させる方式が好ましい。そして下記する実施例では、株式会社スギノマシン製の湿式ジ

ェットミルを用いた。この湿式ジェットミルの概念図を図2に示す。圧力容器1と、容器内で分岐したスラリーの流入流路2、3と、中央の合流部6を介して対向配置したノズル4、5と、合流部6から微粒化したスラリー原料を取り出す流出流路7とが備わっている。従って、耐圧容器内で高压スラリーを2流路に分岐させ、密封状態で対向配置されたノズル4、5へ向けてスラリーを圧送することによって、加速されたスラリーが合流部6内で対向衝突し、粉碎して超微粒子化と分散が行われるタイプの湿式ジェットミルである。尚、ここで処理圧力や流量を制御することにより、リチウム遷移金属酸化物の粒子径や分散が効率よく行うことができる。

【0017】次に、本発明で用いる噴霧乾燥について説明する。図1の工程8は4流体ノズルを用いたスプレードライヤによる噴霧乾燥であり、図3、図4に示すような4流体ノズルおよび噴霧乾燥装置を用いることができる。図3に示した4流体ノズルは、2つのスラリー路1a、1bと2つの噴霧気体路2a、2bから出た流体が1点で衝突するノズルエッジ部3とからなっている。よって、原料と液体（例えば、水）からなるスラリーを超高速度気体流により薄く引き伸ばし、ノズルエッジ部分で気体（例えば、空気）を衝突させた衝撃波で霧状の微細な液滴を形成する装置である。この液滴は表面張力により平均粒子径が数ミクロンの微細な球状粒子となっており、これを図4の噴霧乾燥装置により、4流体ノズルで微粒化した液滴を乾燥室で熱風に接触させ、瞬時に乾燥することができる。このため、4流体ノズルで作製した球状の微粒子をそのまま乾燥でき、20μm以下の球状粒子を安定的に得ることができる。

【0018】以下、正極活物質としてコバルト酸リチウムを用いた実施例について説明する。

（実施例1）図1に従い、 $Li/Co=1.00$ となるように炭酸リチウムと酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。このスラリーを湿式ジェットミルを用いて処理流量3l/min、処理圧力245MPaで5回繰り返し処理した。処理後にスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は2μmであった。次に、スラリーをスプレードライヤで乾燥させ、得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を950℃、持続時間を4時間として焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、目開き63μmの篩に通して分級した。こうして得られたコバルト酸リチウムに再び水を加えて攪拌してスラリーを作製し、再度湿式ジェットミルで処理流量3l/min、処理圧力245MPaで10回繰り返し処理した。処理後のスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は1μmであった。このスラリーにPV A溶液を添加した後、4流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エア圧力0.2MPa、乾燥温度200℃で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で950℃で4時間焼成し、ライカイ機に

て解砕を行い、平均粒径  $7\mu\text{m}$  の球状  $\text{Li}-\text{Co}$  複合酸化物粒子（正極活物質）を合成した。ここで得られた球状の二次粒子断面を観察したところ、図 5 に示すように粒径数  $\mu\text{m}$  の一次粒子が密に凝集してほぼ球状の二次粒子を構成していることを確認した。この二次粒子の空隙率を測定したところ 9.2% であることが分かった。一次粒子が凝集して構成する二次粒子の空隙率とは、二次粒子の見かけ上の体積に占める空隙体積の割合をいうが、ここでは二次粒子断面の面積（粒子部分面積と空隙部分面積の和）に占める空隙面積の割合とした。実際には二次粒子断面を走査型電子顕微鏡で観察し、画面上で粒子部分と空隙部分の面積を測定して空隙率を計算した。以下同様に測定した。

【0019】（実施例 2）実施例 1 と同様の製造方法を用いて得た工程 8 の球状粒子を、焼成 2 として  $1000^\circ\text{C}$  で 4 時間焼成し、解砕を行い平均粒径  $8\mu\text{m}$  の球状  $\text{Li}-\text{Co}$  複合酸化物粒子を合成した。

【0020】（実施例 3）図 1 に従い、 $\text{Li}/\text{Co}=1.00$  となるように炭酸リチウムと酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。このスラリーを湿式ジェットミルを用いて処理流量  $3\text{l}/\text{min}$ 、処理圧力  $245\text{MPa}$  で 5 回繰り返し処理した。処理後にスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は  $2\mu\text{m}$  であった。次に、スラリーをスプレードライヤで乾燥させ、得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を  $950^\circ\text{C}$ 、持続時間を 4 時間として焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、目開き  $63\mu\text{m}$  の篩に通して分級した。こうして得られたコバルト酸リチウムに再び水を加えて攪拌してスラリーを作製し、再度湿式ジェットミルで処理流量  $3\text{l}/\text{min}$ 、処理圧力  $245\text{MPa}$  で 5 回繰り返し処理した。処理後のスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は  $2\mu\text{m}$  であった。このスラリーに PVA 溶液を添加した後、4 流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エア圧力  $0.2\text{MPa}$ 、乾燥温度  $200^\circ\text{C}$  で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で  $950^\circ\text{C}$  で 4 時間焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径  $10\mu\text{m}$  の球状  $\text{Li}-\text{Co}$  複合酸化物粒子を合成した。

【0021】（実施例 4）実施例 3 と同様の製造方法を用いて得た工程 8 の球状粒子を、 $1000^\circ\text{C}$  で 4 時間焼成し解砕を行い平均粒径  $12\mu\text{m}$  の球状  $\text{Li}-\text{Co}$  複合酸化物粒子を合成した。

【0022】（実施例 5）図 1 に従い、 $\text{Li}/\text{Co}=1.00$  となるように炭酸リチウムと酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。このスラリーを湿式ジェットミルを用いて処理流量  $3\text{l}/\text{min}$ 、処理圧力  $245\text{MPa}$  で 5 回繰り返し処理した。処理後にスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は  $2\mu\text{m}$  であった。次に、スラリーをスプレードライヤで乾燥させ、得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成

温度を  $700^\circ\text{C}$ 、持続時間を 4 時間として焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、目開き  $63\mu\text{m}$  の篩に通して分級した。こうして得られたコバルト酸リチウムに再び水を加えて攪拌してスラリーを作製し、再度湿式ジェットミルで処理流量  $3\text{l}/\text{min}$ 、処理圧力  $245\text{MPa}$  で 3 回繰り返し処理した。処理後のスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は  $1\mu\text{m}$  であった。このスラリーに PVA 溶液を添加した後、4 流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エア圧力  $0.2\text{MPa}$ 、乾燥温度  $200^\circ\text{C}$  で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で  $900^\circ\text{C}$  で 4 時間焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径  $7\mu\text{m}$  の球状  $\text{Li}-\text{Co}$  複合酸化物粒子を合成した。

【0023】（実施例 6）実施例 5 と同様の製造方法を用いて得た工程 8 の球状粒子を、 $1000^\circ\text{C}$  で 4 時間焼成し解砕を行い平均粒径  $10\mu\text{m}$  の球状  $\text{Li}-\text{Co}$  複合酸化物粒子を合成した。

【0024】（実施例 7）この実施例は、正極活物質としてマンガン酸リチウムを用いた例を示している。図 1 に従い、 $\text{Li}/\text{Mn}=0.578$  となるように炭酸リチウムと二酸化マンガンを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。このスラリーを湿式ジェットミルを用いて処理流量  $3\text{l}/\text{min}$ 、処理圧力  $245\text{MPa}$  で 5 回繰り返し処理した。処理後にスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は  $2\mu\text{m}$  であった。次に、スラリーをスプレードライヤで乾燥させ、得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を  $950^\circ\text{C}$ 、持続時間を 4 時間として焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、目開き  $63\mu\text{m}$  の篩に通して分級した。こうして得られたマンガン酸リチウムに再び水を加えて攪拌してスラリーを作製し、再度湿式ジェットミルで処理流量  $3\text{l}/\text{min}$ 、処理圧力  $245\text{MPa}$  で 10 回繰り返し処理した。処理後のスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は  $1\mu\text{m}$  であった。このスラリーに PVA 溶液を添加した後、4 流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エア圧力  $0.2\text{MPa}$ 、乾燥温度  $200^\circ\text{C}$  で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で  $1000^\circ\text{C}$  で 4 時間焼成し、 $600^\circ\text{C}$  で熱処理をした後、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径  $18\mu\text{m}$  の球状  $\text{Li}-\text{Mn}$  複合酸化物粒子（正極活物質）を合成した。

【0025】（比較例 1） $\text{Li}/\text{Co}=1.00$  となるように炭酸リチウムと酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。このスラリーを湿式ジェットミルを用いて処理流量  $3\text{l}/\text{min}$ 、処理圧力  $245\text{MPa}$  で 5 回繰り返し処理した。処理後にスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は  $2\mu\text{m}$  であった。次に、スラリーをスプレードライヤで乾燥させ、得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を  $950^\circ\text{C}$ 、持続時間を 4 時間として焼成し、ライカイ機にて解

砕を行い、目開き  $63\mu\text{m}$  の篩に通して分級した。こうして得られたコバルト酸リチウムに水を加えて攪拌してスラリーを作製し、アルミナボールを用いたボールミルにより湿式で 20 時間粉碎した。混合後のスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は  $1\mu\text{m}$  であった。このスラリーに PVA 溶液を添加した後、4 流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エア圧力  $0.2\text{MPa}$ 、乾燥温度  $200^\circ\text{C}$  で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で  $1000^\circ\text{C}$  で 4 時間焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径  $9\mu\text{m}$  の球状 Li/Co 複合酸化物粒子を合成した。本比較例により得られた正極活物質の Al 含有量を表 3 に示す。尚、正極活物質中に含まれる元素の量は ICP (高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置) で測定した。以下の分析も同様である。

【0026】(比較例 2) Li/Co = 1.00 となるように炭酸リチウムと酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。このスラリーを湿式ジェットミルを用いて処理流量  $3\text{l/min}$ 、処理圧力  $245\text{MPa}$  で 5 回繰り返して処理した。処理後にスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は  $2\mu\text{m}$  であった。次に、スラリーをスプレードライヤーで乾燥させ、得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を  $600^\circ\text{C}$ 、持続時間を 4 時間として焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、目開き  $63\mu\text{m}$  の篩に通して分級した。こうして得られたコバルト酸リチウムに再び水を加えて攪拌してスラリーを作製し、再度湿式ジェットミルで処理流量  $3\text{l/min}$ 、処理圧力  $245\text{MPa}$  で 3 回処理した。処理後のスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は  $1\mu\text{m}$  であった。このスラリーに PVA 溶液を添加した後、4 流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エア圧力  $0.2\text{MPa}$ 、乾燥温度  $200^\circ\text{C}$  で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で  $600^\circ\text{C}$  で 4 時間焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径  $5\mu\text{m}$  の Li-Co 複合酸化物粒子を合成した。

【0027】(比較例 3) Li/Co = 1.00 となるように炭酸リチウムと酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。このスラリーを湿式ジェットミルを用いて処理流量  $3\text{l/min}$ 、処理圧力  $245\text{MPa}$  で 5 回繰り返して処理した。処理後にスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は  $2\mu\text{m}$  であった。次に、スラリーをスプレードライヤーで乾燥させ、得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を  $800^\circ\text{C}$ 、持続時間を 4 時間として焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、目開き  $63\mu\text{m}$  の篩に通して分級した。こうして得られたコバルト酸リチウムに再び水を加えて攪拌してスラリーを作製し、再度湿式ジェットミルで処理流量  $3\text{l/min}$ 、処理圧力  $245\text{MPa}$  で 3 回処理した。処理後のスラリーの粒度分布を測定したところ、平

均粒径は  $1\mu\text{m}$  であった。このスラリーに PVA 溶液を添加した後、4 流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エア圧力  $0.2\text{MPa}$ 、乾燥温度  $200^\circ\text{C}$  で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で  $1200^\circ\text{C}$  で 4 時間焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径  $52\mu\text{m}$  の球状 Li-Co 複合酸化物粒子を合成した。

【0028】(比較例 4) Li/Co = 1.00 となるように炭酸リチウムと酸化コバルトを秤量し、これに水を加えて攪拌してスラリーを作製した。このスラリーを湿式ジェットミルを用いて処理流量  $3\text{l/min}$ 、処理圧力  $245\text{MPa}$  で 5 回繰り返して処理した。処理後にスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は  $2\mu\text{m}$  であった。次に、スラリーをスプレードライヤーで乾燥させ、得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を  $900^\circ\text{C}$ 、持続時間を 4 時間として焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、目開き  $63\mu\text{m}$  の篩に通して分級した。こうして得られたコバルト酸リチウムに再び水を加えて攪拌してスラリーを作製し、再度湿式ジェットミルで処理流量  $3\text{l/min}$ 、処理圧力  $245\text{MPa}$  で 4 回処理した。処理後のスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は  $1\mu\text{m}$  であった。このスラリーに PVA 溶液を添加した後、ディスク式スプレードライヤーを用いて乾燥温度  $200^\circ\text{C}$  で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で  $950^\circ\text{C}$  で 4 時間焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径  $33\mu\text{m}$  の球状 Li-Co 複合酸化物粒子を合成した。

【0029】(従来例 1) Li/Co = 1.00 となるように炭酸リチウムと酸化コバルトを秤量し、アルミナボールを用いたボールミルにより湿式で 10 時間混合した。処理後にスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は  $2\mu\text{m}$  であった。次にスラリーをスプレードライヤーで乾燥させ、得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を  $950^\circ\text{C}$ 、持続時間を 4 時間として焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、目開き  $63\mu\text{m}$  の篩に通して分級した。こうして得られたコバルト酸リチウムに水を加えて攪拌してスラリーを作製し、再びアルミナボールを用いたボールミルにより湿式で 20 時間混合した。混合後のスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は  $1\mu\text{m}$  であった。このスラリーに PVA 溶液を添加した後、4 流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エア圧力  $0.2\text{MPa}$ 、乾燥温度  $200^\circ\text{C}$  で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で  $950^\circ\text{C}$  で焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径  $8\mu\text{m}$  の球状 Li-Co 複合酸化物粒子を合成した。本比較例により得られた正極活物質の Al 含有量を表 3 に示す。

【0030】(従来例 2) Li/Co = 1.00 となるように炭酸リチウムと酸化コバルトを秤量し、カーボン鋼球を用いたボールミルにより湿式で 10 時間混合し



た。処理後にスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は $2\mu\text{m}$ であった。次にスラリーをスプレードライヤで乾燥させ、得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を $950^\circ\text{C}$ 、持続時間を4時間として焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、目開き $63\mu\text{m}$ の篩に通して分級した。こうして得られたコバルト酸リチウムに水を加えて攪拌してスラリーを作製し、再びカーボン鋼球を用いたボールミルにより湿式で20時間混合した。混合後のスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は $1\mu\text{m}$ であった。このスラリーにPVA溶液を添加した後、4流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エア一圧力 $0.2\text{MPa}$ 、乾燥温度 $200^\circ\text{C}$ で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で $950^\circ\text{C}$ で焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径 $8\mu\text{m}$ の球状Li-Co複合酸化物粒子を合成した。本比較例により得られた正極活物質のFe含有量を表3に示す。

【0031】(従来例3) Li/Co=1.00となるように炭酸リチウムと酸化コバルトを秤量し、ジルコニアボールを用いたボールミルにより湿式で10時間混合した。処理後にスラリーの粒度分布を測定したところ、

平均粒径は $2\mu\text{m}$ であった。次にスラリーをスプレードライヤで乾燥させ、得られた乾燥粒子を電気炉中で焼成温度を $950^\circ\text{C}$ 、持続時間を4時間として焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、目開き $63\mu\text{m}$ の篩に通して分級した。こうして得られたコバルト酸リチウムに水を加えて攪拌してスラリーを作製し、再びジルコニアボールを用いたボールミルにより湿式で20時間混合した。混合後のスラリーの粒度分布を測定したところ、平均粒径は $1\mu\text{m}$ であった。このスラリーにPVA溶液を添加した後、4流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エア一圧力 $0.2\text{MPa}$ 、乾燥温度 $200^\circ\text{C}$ で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で $950^\circ\text{C}$ で焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径 $8\mu\text{m}$ の球状Li-Co複合酸化物粒子を合成した。本比較例により得られた正極活物質のZr含有量を表3に示す。

【0032】以上の実施例1~7及び比較例1~4、従来例1~3の製造方法の一覧を表1に示す。

【0033】

【表1】

	混合・粉碎1 (平均粒径)	乾燥1	焼成1	粉碎2 (平均粒径)	乾燥2	焼成2
実施例1	湿式ジェットミル (5回) (2μm)	スプレードライ	950℃×4hr	湿式ジェットミル (10回) (1μm)	4流体ノズル (200℃)	950℃×4hr
実施例2	湿式ジェットミル (5回) (2μm)	スプレードライ	950℃×4hr	湿式ジェットミル (10回) (1μm)	4流体ノズル (200℃)	1000℃×4hr
実施例3	湿式ジェットミル (5回) (2μm)	スプレードライ	950℃×4hr	湿式ジェットミル (5回) (2μm)	4流体ノズル (200℃)	950℃×4hr
実施例4	湿式ジェットミル (5回) (2μm)	スプレードライ	950℃×4hr	湿式ジェットミル (5回) (2μm)	4流体ノズル (200℃)	1000℃×4hr
実施例5	湿式ジェットミル (5回) (2μm)	スプレードライ	700℃×4hr	湿式ジェットミル (3回) (1μm)	4流体ノズル (200℃)	900℃×4hr
実施例6	湿式ジェットミル (5回) (2μm)	スプレードライ	700℃×4hr	湿式ジェットミル (3回) (1μm)	4流体ノズル (200℃)	1000℃×4hr
実施例7	湿式ジェットミル (5回) (2μm)	スプレードライ	950℃×4hr	湿式ジェットミル (10回) (1μm)	4流体ノズル (200℃)	1000℃×4hr
比較例1	湿式ジェットミル (5回) (2μm)	スプレードライ	950℃×4hr	アルミナ・シリカ (1μm)	4流体ノズル (200℃)	1000℃×4hr
比較例2	湿式ジェットミル (5回) (2μm)	スプレードライ	600℃×4hr	湿式ジェットミル (3回) (1μm)	4流体ノズル (200℃)	600℃×4hr
比較例3	湿式ジェットミル (5回) (2μm)	スプレードライ	800℃×4hr	湿式ジェットミル (3回) (1μm)	4流体ノズル (200℃)	1200℃×4hr
比較例4	湿式ジェットミル (5回) (2μm)	スプレードライ	900℃×4hr	湿式ジェットミル (4回) (1μm)	ディスク式スプレードライ (200℃)	950℃×4hr
従来例1	アルミナ・シリカ (2μm)	スプレードライ	950℃×4hr	アルミナ・シリカ (20hr) (1μm)	4流体ノズル (200℃)	950℃×4hr
従来例2	カーボン・銅球・シリカ (10hr) (2μm)	スプレードライ	950℃×4hr	カーボン・銅球・シリカ (20hr) (1μm)	4流体ノズル (200℃)	950℃×4hr
従来例3	ジルコニア・シリカ (10hr) (2μm)	スプレードライ	950℃×4hr	ジルコニア・シリカ (20hr) (1μm)	4流体ノズル (200℃)	950℃×4hr

【0034】次に、上記実施例及び比較例、従来例による正極活物質の特性評価を以下の手順で行った。まず、レーザー回折式粒度分布計にて、正極材（正極活物質）の平均粒径及び粒度分布を測定した。次に正極材、導電助材（炭素粉）、結着剤（8wt%PVdF/NMP）を重量比で85:10:5の割合でメノウ鉢にて混練しスラリー状の合材とした。得られた合材を厚さ20μmの集電体（Al箔）上に約200μm厚に塗布した。この時、電極の塗布状態を目視にて確認した。塗布した合材は乾燥後、所定の寸法（巾10mm、長さはおおよそ50mm）に切断し金型を用いて $1.5 \times 10^4$  ton/m<sup>2</sup>の圧力でプレスした。このときの塗布厚と、単位面

積あたりの重量から、電極密度を測定した。得られた正極は十分に電解液（エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート=1:2、電解質1M-LiPF<sub>6</sub>）に浸潤した後、セパレータ（25μm厚ポリエチレン）、金属リチウム対極、試験用電池とした。セルが電気化学的に平衡になるように数時間程度放置してから、充放電測定装置に接続し、電池の放電容量の測定を行った。

【0035】以上の実施例及び比較例、従来例について特性評価を行った結果を表2に示す。

【0036】

【表2】

17

18

	焼成温度 (℃)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	空隙率 (%)	電極密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	放電容量 ( $\text{mAh}/\text{cm}^2$ )
実施例 1	950	7	9.2	3.5	545
実施例 2	1000	8	6.6	3.6	558
実施例 3	950	10	13.2	3.4	527
実施例 4	1000	12	9.5	3.5	542
実施例 5	900	7	13.1	3.4	528
実施例 6	1000	10	9.5	3.5	542
実施例 7	1000	18	14.0	2.7	273
比較例 1	1000	9	21.4	3.2	489
比較例 2	600	5	—	2.8	411
比較例 3	1200	52	27.2	2.9	444
比較例 4	950	33	23.7	3.1	481
従来例 1	950	8	22.0	3.1	483
従来例 2	950	8	21.3	3.2	498
従来例 3	950	8	26.7	3.0	480

【0037】上記した比較例 1 及び従来例により得られ \* 【0038】  
た正極活物質の Al、Fe、Zr 含有量を表 3 に示す。\* 【表 3】

	含有元素	含有量(ppm)
比較例 1	Al	2100
従来例 1	Al	3300
従来例 2	Fe	3000
従来例 3	Zr	3200

【0039】以上の結果より、本発明の製造条件に沿って製造した球状粉体によれば、電極密度及び放電容量において好ましい結果を得ることができた。この理由の一つとしては、本発明では正極活物質中の不純物の含有量がゼロとなり混入が認められなかったのに対し、従来例及び比較例 1 においては、ボールミル混合・粉碎時にメディアの摩耗粉が不純物として材料中に混入することで、高い放電容量が得られなかったということが考えられる。他方、比較例については比較例 2 のように第 2 の焼成工程において焼成温度が 700℃未満になると、反応不足のため解砕時に球状粒子が破壊されて粒径が小さくなり電極密度や放電容量が低下する結果となった。また、比較例 3 のように焼成温度が 1100℃を超えると、反応過剰となって球状粒子同士がくっついて粒径が大きくなり、電極密度の低下が起こることが分かった。また比較例 4 のようにディスク式スプレッドライヤを用いた場合は、球状粒子の平均粒径が 33 $\mu\text{m}$  となり、電極密度や放電容量が低下した。そして表 2 から明らか

40 ように、空隙率が比較的低いものは高い電極密度、放電容量を示すことが分かった。本実施例の正極材料の空隙率は、比較例及び従来例の正極材料に比較して低い値であり、電極密度、放電容量共に改善されていることが分かる。これは湿式ジェットミル処理により均一な微細粒子が得られたこと、また 4 流体ノズルの噴霧乾燥による球状化などが効果的に作用していると考えられる。本発明のリチウム二次電池用正極活物質の二次粒子はその空隙率が 20% 以下のものであるが、本実施例 1、2、4、6 に見られるように電極密度、放電容量を高め

る為には、前記空隙率は 10% 以下であることがさらに望ましい。尚、実施例 7 については、マンガン酸リチウムを用いた場合の例であり、正極活物質重量当たりの放電容量及び密度がコバルト酸リチウムに比べて低いため、体積当たりの放電容量は低くなっているが、マンガン酸リチウムとしては、十分に高い容量が得られている。

#### 【0040】

【発明の効果】本発明による非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法によれば、不純物の混入がなく、微細で空隙率が比較的低く均一に分散した球状粒子からなる高純度の正極活物質を得ることができた。そして、これを用いることによって電極密度が高く放電容量能力の高い非水系リチウム二次電池を提供することが出来た。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明による正極活物質の製造方法を示すフローチャートである。

【図 2】本発明の実施例で用いた湿式ジェットミルの概略を説明する概略図である。

【図 3】本発明の実施例で用いた 4 流体ノズルの概略を説明する概略図である。

【図 4】本発明の実施例で用いた噴霧乾燥装置の概略図である。

【図 5】本発明の実施例で得た正極活物質の走査型電子顕微鏡写真 (5000 倍) である。

【図 6】従来の方法で得た正極活物質の走査型電子顕微鏡写真 (5000 倍) である。

## 【符号の説明】

- 1：圧力容器  
2、3：流入流路  
4、5：ノズル  
6：合流部

\* 7：流出流路

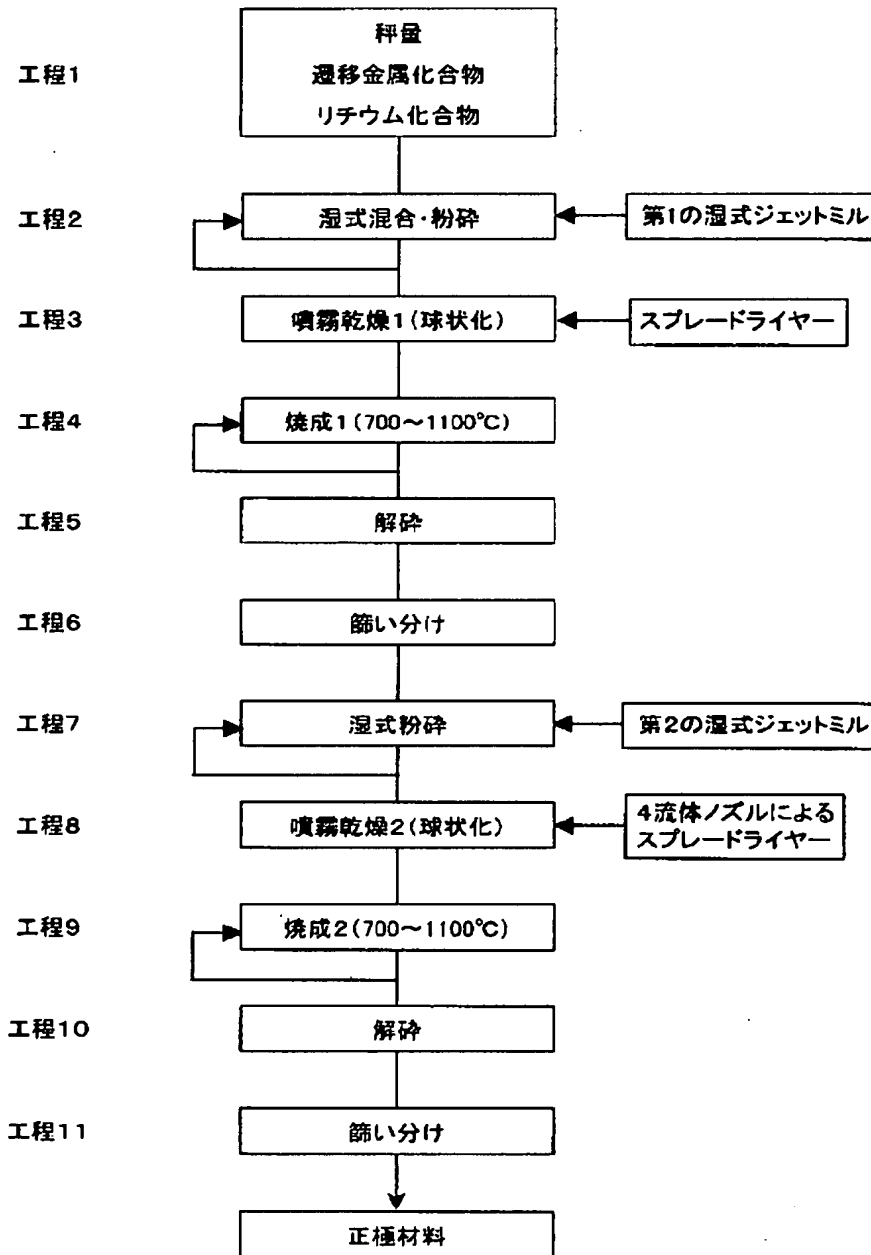
1 a、1 b：スラリー路

2 a、2 b：噴霧気体路

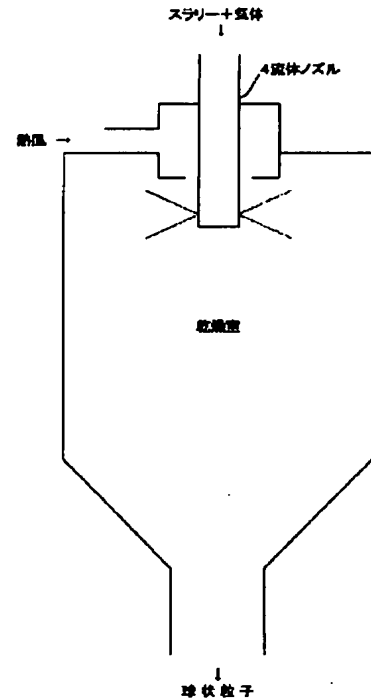
3 a：ノズルエッジ

\*

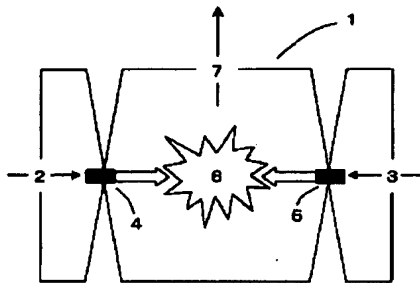
【図1】



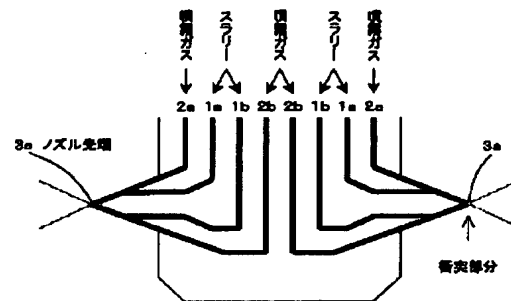
【図4】



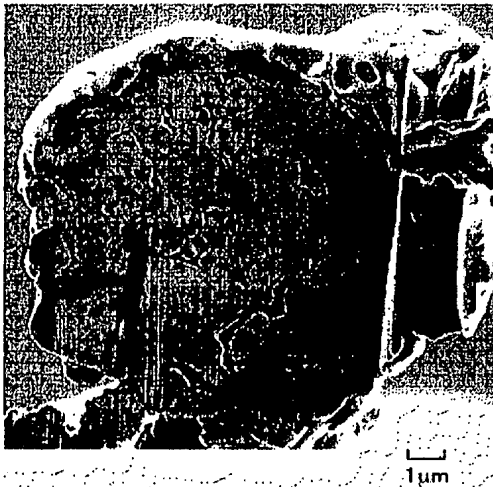
【図2】



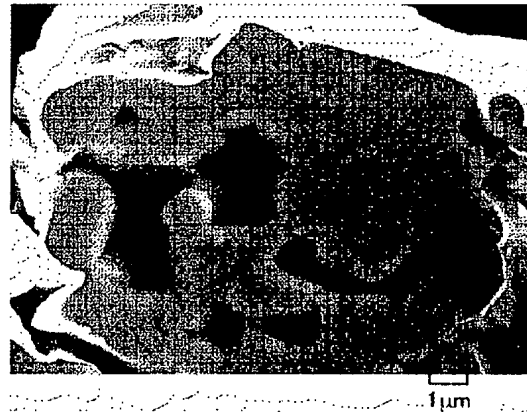
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AM03 AM05  
 AM07 CJ02 CJ03 CJ08 CJ28  
 DJ16 HJ05 HJ09 HJ14  
 5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CA09  
 FA17 GA02 GA03 GA05 GA10  
 GA26 GA27 HA05 HA09 HA14